

Rec'd PCT/PTC 28 MAR 2005

日本国特許庁 PCT/JP 03/01656  
JAPAN PATENT OFFICE

17.02.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年11月22日

REC'D 11 APR 2003

WIPO

PCT

出願番号

Application Number:

特願2002-339670

[ST.10/C]:

[JP 2002-339670]

出願人

Applicant(s):

三井化学株式会社

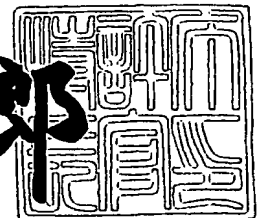
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 3月25日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3020641

【書類名】 特許願

【整理番号】 P0001675

【提出日】 平成14年11月22日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 4/64  
C08F 10/00

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

【氏名】 兼吉 寛矛

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

【氏名】 土肥 靖

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

【氏名】 遠藤 浩司

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

【氏名】 川合 浩二

【特許出願人】

【識別番号】 000005887

【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代表者】 中西 宏幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005278

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

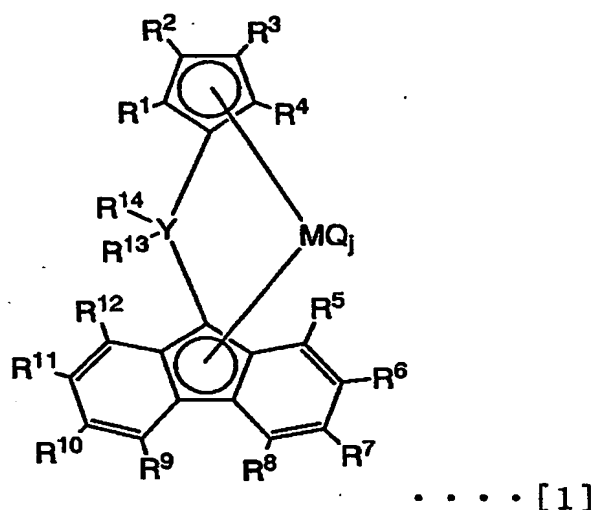
【発明の名称】 オレフィン重合用の架橋メタロセン化合物およびそれを用いたオレフィンの重合方法

【特許請求の範囲】

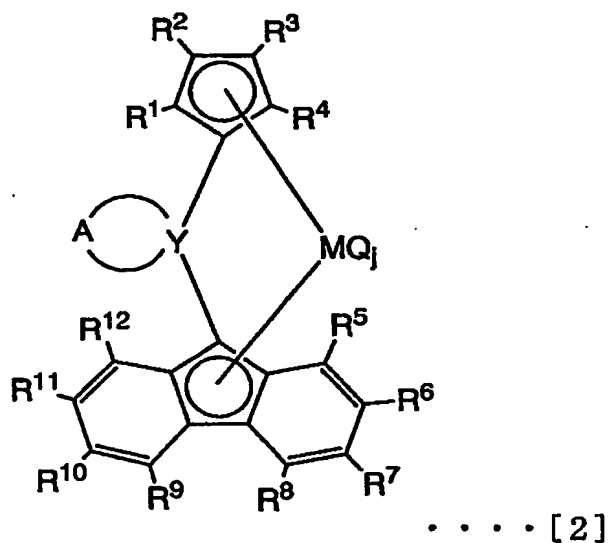
【請求項 1】

下記一般式 [1] または [2] で表されることを特徴とする架橋メタロセン化合物。

【化 1】



【化 2】



(式 [1] および [2] において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  は水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ

、それぞれ同一でも異なってもよく、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ から選ばれる任意の三つ以上の基は同時に水素原子ではなく、 $R^5$ から $R^{12}$ までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよく、Yは炭素原子であり、MはTi、ZrまたはHfであり、Qはハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選んでもよく、jは1～4の整数である。式[2]におけるAは不飽和結合を含んでもよい炭素原子数2～20の二価の炭化水素基を示し、AはYと共に形成する環を含めて二つ以上の環構造を含んでもよい。)

#### 【請求項2】

前記一般式[1]または[2]において、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ が同時に水素原子ではないことを特徴とする請求項1記載の架橋メタロセン化合物。

#### 【請求項3】

前記一般式[1]または[2]において、 $R^6$ と $R^7$ が互いに結合して環を形成し、 $R^{10}$ と $R^{11}$ が互いに結合して環を形成していることを特徴とする請求項1または2に記載の架橋メタロセン化合物。

#### 【請求項4】

請求項1～3のいずれか1項に記載の架橋メタロセン化合物を含むオレフィン重合用触媒。

#### 【請求項5】

(A) 請求項1～3のいずれか1項に記載の架橋メタロセン化合物と、

(B) (B-1) 有機金属化合物、

(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、

(B-3) メタロセン化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物、

とから選ばれる少なくとも1種の化合物とからなるオレフィン重合用触媒。

#### 【請求項6】

請求項4または5に記載のオレフィン重合触媒の存在下で、エチレンおよび $\alpha$ -オレフィンから選ばれる1種以上のモノマーを重合する方法であって、モノマーの少なくとも1種がエチレンまたはプロピレンであることを特徴とするオレフィンの重合方法。

## 【請求項7】

前記一般式[1]または[2]で表される架橋メタロセン化合物が、担持された形態で用いられることを特徴とする請求項6に記載のオレフィンの重合方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明が属する技術分野】

本発明は、特定の構造を有するオレフィン重合用の触媒または触媒成分として有用なメタロセン化合物、および該メタロセン化合物を含む触媒の存在下で、オレフィンを重合する方法に関する。

## 【0002】

## 【従来技術】

オレフィン重合用の均一系触媒としては、いわゆるメタロセン化合物がよく知られている。メタロセン化合物を用いてオレフィンを重合する方法、特に $\alpha$ -オレフィンを立体規則的に重合する方法は、W. Kaminskyらによってアイソタクティック重合が報告 (Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 24, 507(1985)) されて以来、数多く研究されている。しかし、触媒の重合活性、生成するポリオレフィンの分子量や立体規則性などは、既に工業化されているチーグラナーナッタ触媒のものと比較すると不十分な点が多いため、多くの改良例が報告されている。例えば、J.A. Ewenらによってメタロセン触媒のプロピレン重合が報告 (J. Am. Chem. Soc., 110, 6255(1988)) されている。この触媒はシンジオタクティック重合が進行する点で興味深い、重合活性とポリプロピレンの分子量は工業的には不十分なレベルである。また、W. Kaminskyらによってこの触媒のエチレン重合が報告 (Makromol. Chem., 193, 1643(1992)) されているが、やはり重合活性には改良の余地がある。そこで、公知の触媒と同等以上の重合活性を持ち、かつ高分子量のポリ ( $\alpha$ -オレフィン) を製造可能な触媒の登場が望まれているのである。

## 【0003】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記の課題を解決するために行なわれたものであり、すなわち公知のメタロセン化合物と同等またはそれ以上の重合活性を発現するオレフィン重合

用の架橋メタロセン化合物を提供すること、および該架橋メタロセン化合物を含む触媒の存在下でオレフィンを重合する方法を提供することを目的としている。

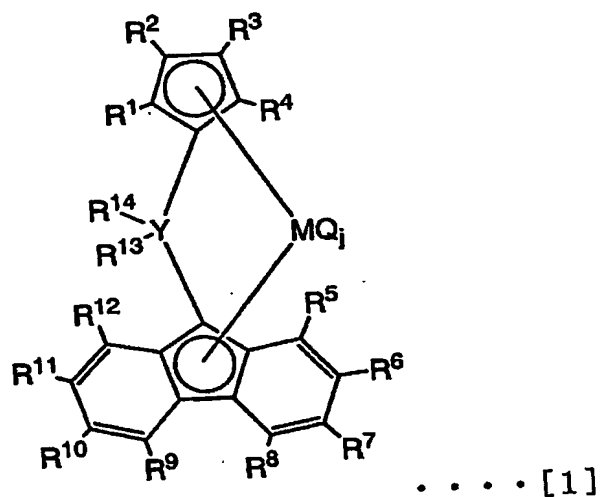
【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明の架橋メタロセン化合物は、下記一般式[1]または[2]で表される架橋メタロセン化合物である。

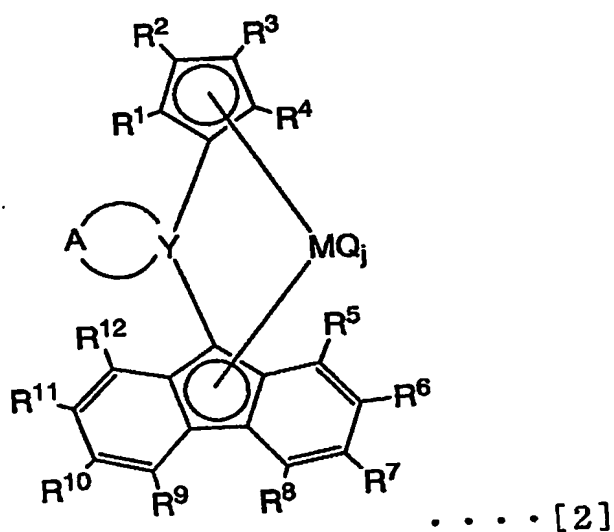
【0005】

【化3】



【0006】

【化4】



(式[1]および[2]において、 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}$ は水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、 $R^6, R^7, R^{10}, R^{11}$ から選ばれる任意の三つ以上の基は同時に水素原子ではなく、 $R^5$ から $R^{12}$ までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよく、 $Y$ は炭素原子であり、 $M$ は $Ti, Zr$ または $Hf$ であり、 $Q$ はハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選んでもよく、 $j$ は1～4の整数である。式[2]における $A$ は不飽和結合を含んでもよい炭素原子数2～20の二価の炭化水素基を示し、 $A$ は $Y$ と共に形成する環を含めて二つ以上の環構造を含んでもよい。)

また、この架橋メタロセン化合物を含む触媒の存在下、エチレンおよび $\alpha$ -オレフィンから選ばれる1種以上のモノマーであり、モノマーの少なくとも1種がエチレンまたはプロピレンであるモノマーを重合することにより効率良くポリオレフィンを製造することが可能となる。

#### 【0007】

以下、前記一般式[1]または[2]で表わされる架橋メタロセン化合物、好ましい架橋メタロセン化合物の例示、本発明の架橋メタロセン化合物の製造方法、本発明の架橋メタロセン化合物をオレフィン重合用触媒に供する際の好ましい形態、そして最後にこのオレフィン重合用触媒の存在下でオレフィンを重合する方法について順次説明する。

#### 【0008】

##### 架橋メタロセン化合物

本発明の架橋メタロセン化合物は、前記一般式[1]または[2]で表わされる。一般式[1]または[2]において、 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}$ は水素原子、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよい。炭化水素基としては、炭素数1から20のアルキル基、炭素原子数7～20のアラルキル基、炭素原子数6～20のアリール基などが挙げられる。例えば、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、アリル(allyl)基、 $n$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基、アミル基、 $n$ -ペ

ンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デカニル基、3-メチルペンチル基、1,1-ジエチルプロピル基、1,1-ジメチルブチル基、1-メチル-1-プロピルブチル基、1,1-プロピルブチル基、1,1-ジメチル-2-メチルプロピル基、1-メチル-1-イソプロピル-2-メチルプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、フェナントリル基、アントラセニル基、ベンジル基、クミル基、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基、*N*-メチルアミノ基、*N,N*-ジメチルアミノ基、*N*-フェニルアミノ基などが挙げられる。

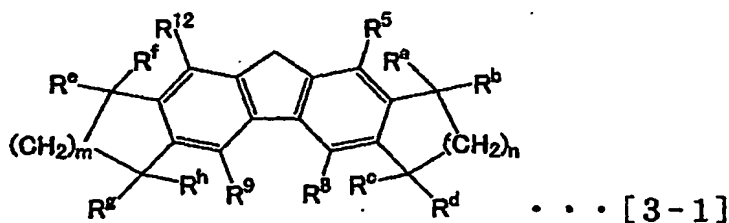
ケイ素含有基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基などを挙げるができる。

【0009】

一般式[1]または[2]で表わされる本発明の架橋メタロセン化合物のフルオレニル配位子において、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ から選ばれる任意の三つ以上の基は同時に水素原子ではないことが好ましく、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ の四つの基が同時に水素原子ではないことが更に好ましく、 $R^6$ と $R^7$ が互いに結合して環を形成し、 $R^{10}$ と $R^{11}$ が互いに結合して環を形成していることが特に好ましい。二つの環は同一でも異なってもよい。このようなフルオレニル配位子としては、具体的に下記一般式[3-1]または一般式[3-2]で表わされるフルオレニル配位子を例示できる。

【0010】

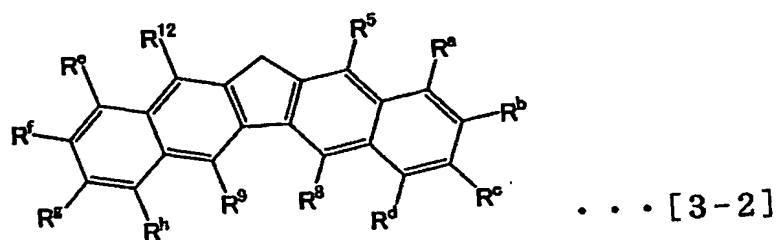
【化5】



【0011】



## 【化6】



一般式[3-1]、[3-2]中、 $R^5$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{12}$ は前記一般式[1]または[2]における定義と同様であり、 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^e$ 、 $R^f$ 、 $R^g$ および $R^h$ は、水素原子または炭素数1～5のアルキル基であり、具体的には水素原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、アミル基、*n*-ペンチル基を例示できる。式[3-1]中の $m$ 、 $n$ は1から3の整数で互いに同一でも異なっても良く、 $m=n=1$ または $m=n=2$ がより好ましい。

## 【0012】

シクロペンタジエニル配位子とフルオレニル配位子を結ぶ共有結合原子 $Y$ は炭素原子を示す。より具体的に述べるならば、 $Y$ を含む架橋部としては、 $-CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、シクロヘキシリデン基、シクロヘキシル基などの炭素原子数が2～20の飽和炭化水素基や、 $-CH(C_6H_5)-$ 、 $-C(CH_3)(C_6H_5)-$ 、 $-C(C_6H_5)_2-$ 、などの炭素数が6～20の不飽和炭化水素基などが挙げられる。

## 【0013】

$Q$ はハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選ばれる。 $j$ は1～4の整数であり、 $j$ が2以上の時は、 $Q$ は互いに同一でも異なってもよい。  
ハロゲンの具体例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素であり、炭化水素基の具体例としては前記と同様のものが挙げられる。

アニオン配位子の具体例としては、メトキシ、*tert*-ブトキシ、フェノキシなどのアルコキシ基、アセテート、ベンゾエートなどのカルボキシレート基、メシレート、トシレートなどのスルホネート基が挙げられる。

孤立電子対で配位可能な中性配位子の具体例としては、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィンなどの有機リン化合物、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタンなどのエーテル類が挙げられる。Qは、少なくとも一つがハロゲンまたはアルキル基であることが好ましい。

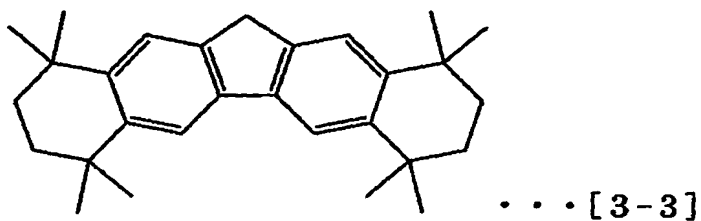
【0014】

#### 架橋メタロセン化合物およびその例示

本発明の好ましい架橋メタロセン化合物として、式〔3-3〕で示されるオクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレン、式〔3-4〕で示されるオクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレン、および式〔3-5〕で示されるジベンゾフルオレンを例示することができる。

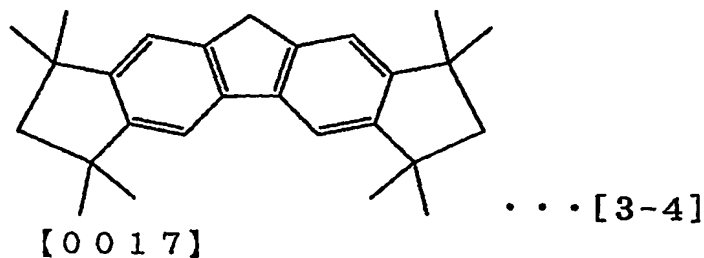
【0015】

【化7】

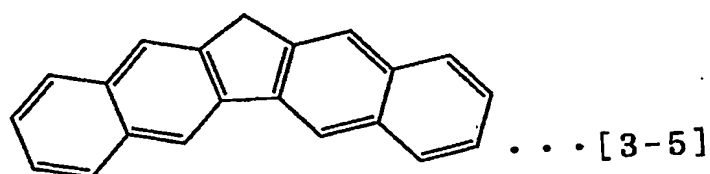


【0016】

【化8】



【化9】



【0018】

このような化学構造式上の特徴を備えた本発明の架橋メタロセン化合物としては、シクロペンチリデン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、アダマンチリデン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、モノフェニルモノメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジエチルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロペンチリデン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、アダマンチリデン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、モノフェニルモノメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペン

タフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-トリル) メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジエチルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロペンチリデン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、アダマンチリデン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、モノフェニルモノメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-トリル) メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジエチルメチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロペンチリデン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ハフニウムジクロリド、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ハフニウムジクロリド、アダマンチリデン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ハフニウムジクロリド、モノフェニルモノメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ハフニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ハフニウムジクロリド、ジ (p-トリル) メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ハフニウムジクロリド、ジエチルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ハフニウムジクロリド、シクロペンチリデン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) チタニウムジクロリド、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) チタニウムジクロ

リド、アダマンチリデン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)チタニウムジクロリド、モノフェニルモノメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)チタニウムジクロリド、ジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)チタニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)チタニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)チタニウムジクロリド、ジエチルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)チタニウムジクロリドを例示することができる。ただし、本発明の架橋メタロセン化合物は、上記の例示化合物に何ら限定されるものではなく、請求項記載の要件を満たす全ての化合物を包含するものである。

【0019】

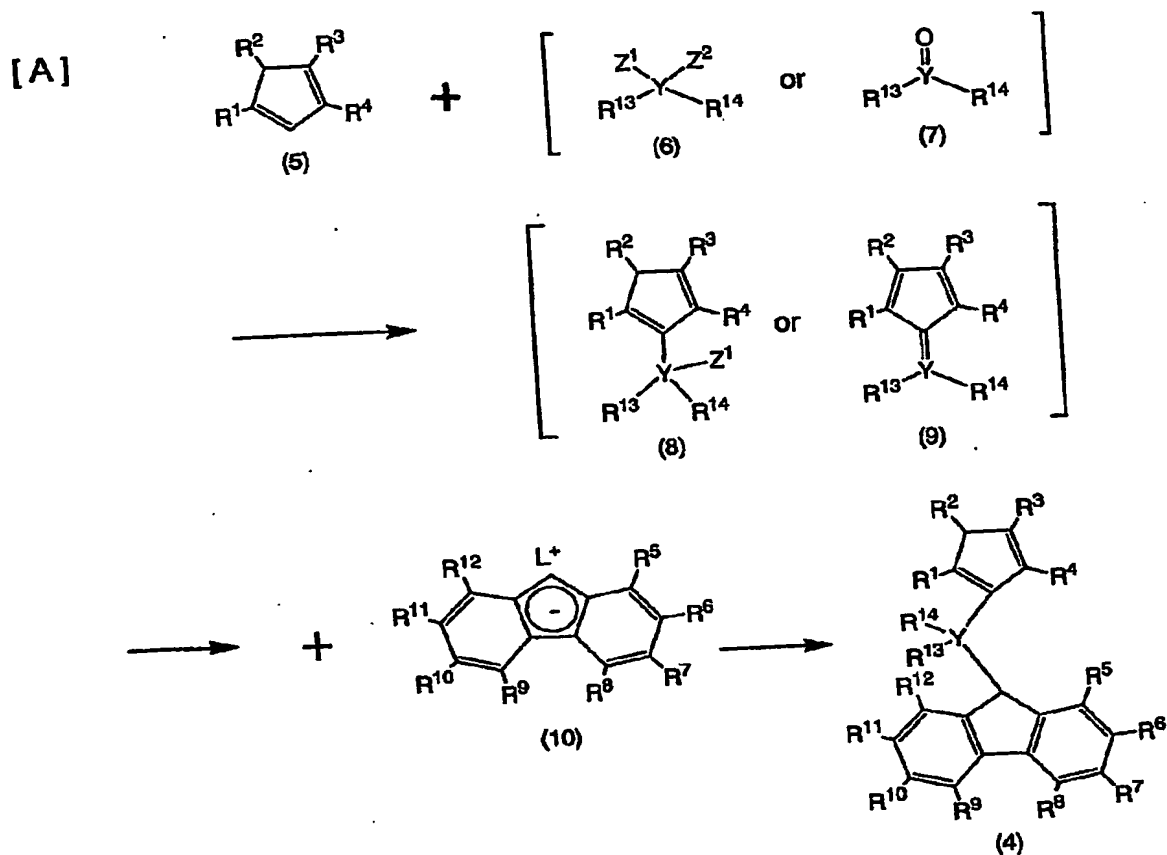
#### 架橋メタロセン化合物の製造方法

本発明の架橋メタロセン化合物は公知の方法によって製造可能であり、特に製造法が限定されるわけではない。公知の製造方法として例えば、本出願人によるW001/27174号公報が挙げられる。例えば、一般式[1]、[2]の化合物は次のステップによって製造可能である。

まず一般式[1]の前駆体化合物(4)は、製法[A]または[B]のような方法で製造することができる。

【0020】

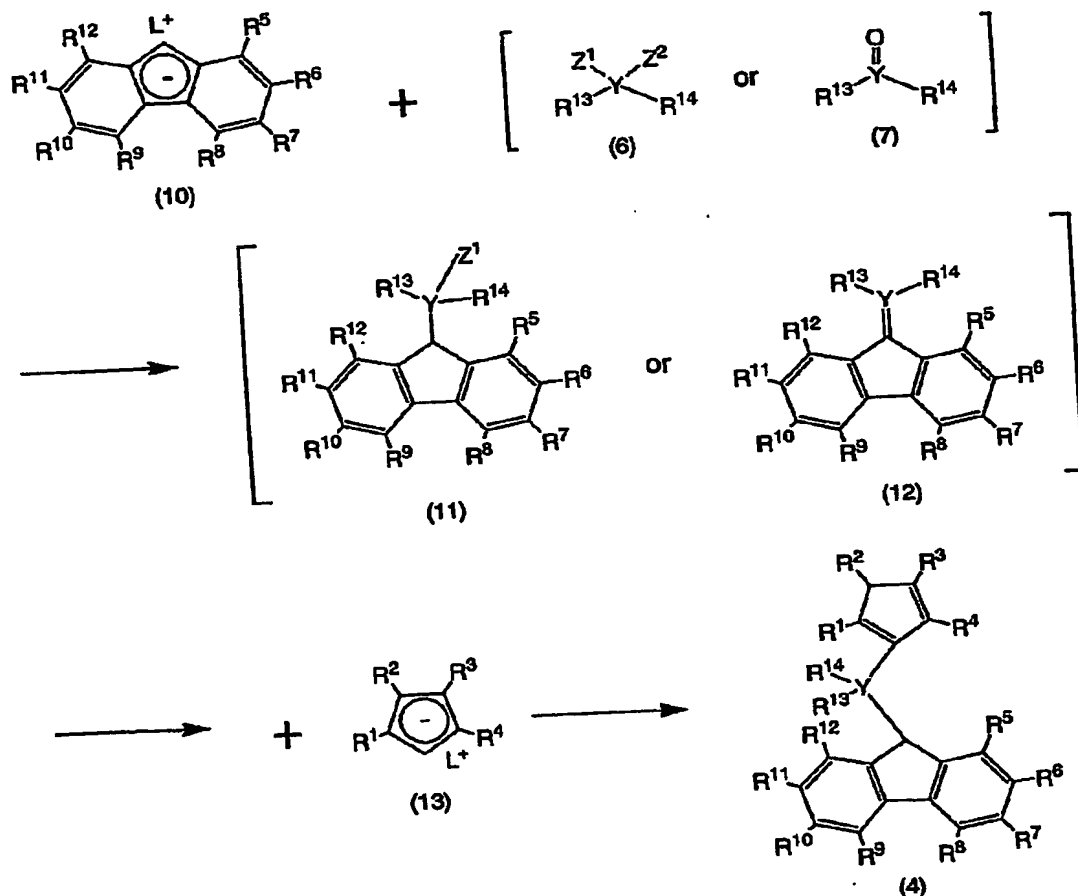
【化10】



【0021】

【化 1 1】

【B】



(上記の製法[A]または[B]において表示された各化合物の一般式中、R<sup>1</sup>～R<sup>14</sup>、Yは前記一般式[1]と同一であり、Lはアルカリ金属である。Z<sup>1</sup>、Z<sup>2</sup>はハロゲンまたはアニオン配位子であり、これらは同一でも、または異なる組合せでもよい。また、(5)、(8)、(4)はシクロペンタジエニル環における二重結合の位置のみが異なる異性体の存在を考慮することができ、それらのうちの一種のみ例示してあるが、シクロペンタジエニル環における二重結合の位置のみが異なる他の異性体であっても良く、またはそれらの混合物であっても良い。)

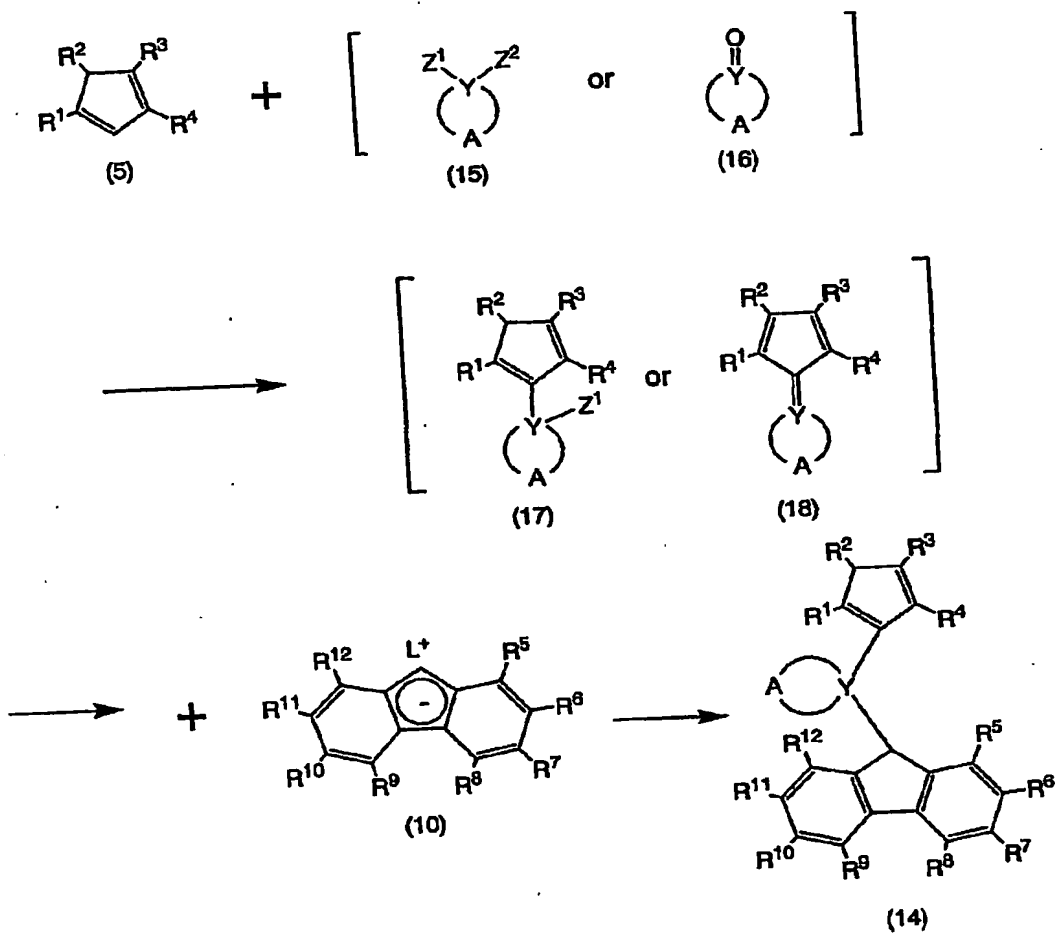
【0022】

また、一般式[2]の前駆体化合物(14)は、製法[C]または[D]のような方法で製造することができる。

【0023】

【化 12】

【C】

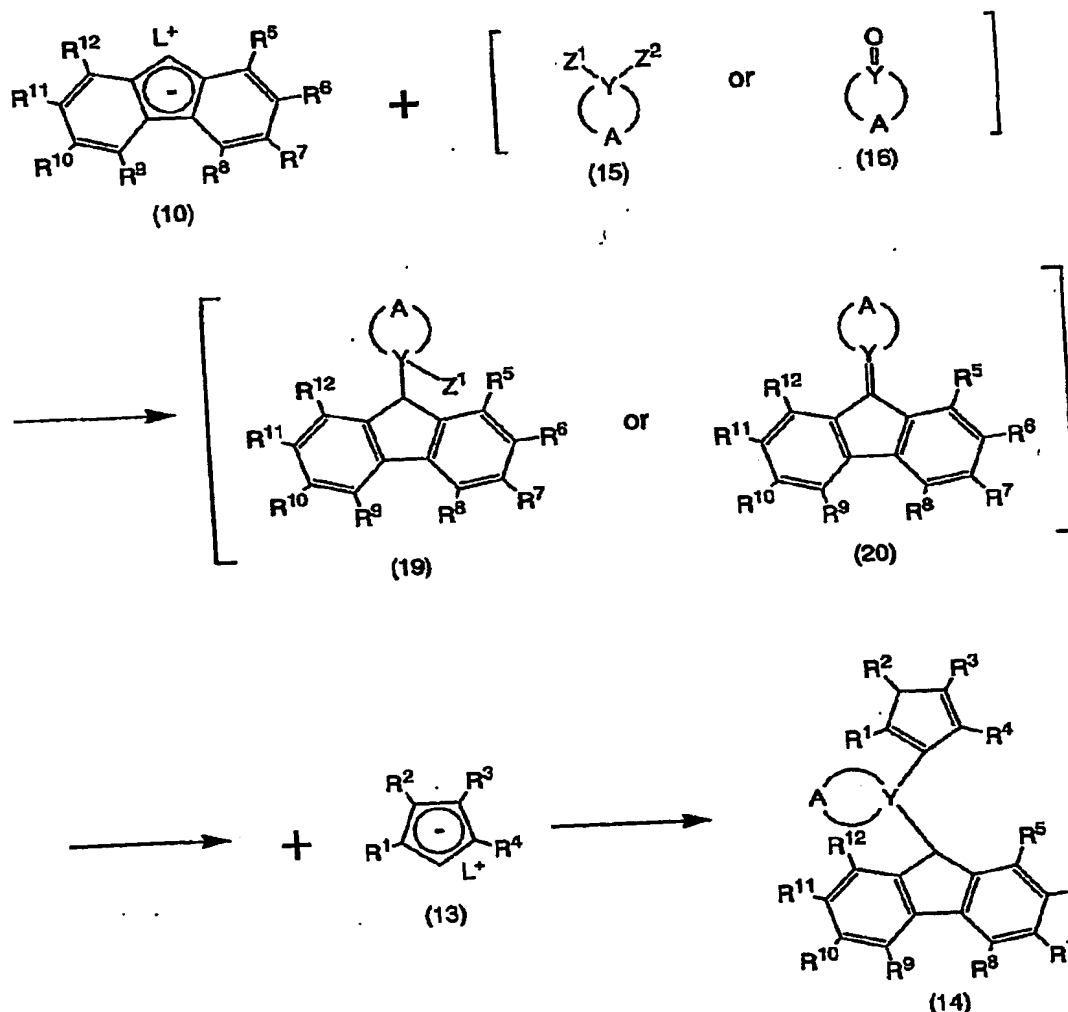


【0024】



【化 13】

【D】



(上記の製法【C】または【D】において表示された各化合物の一般式中、 $R^1 \sim R^{12}$ 、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Y$ 、 $A$ は前記一般式【2】と同一であり、 $L$ はアルカリ金属である。 $Z^1$ 、 $Z^2$ はハロゲンまたはアニオン配位子であり、これらは同一でも、または異なる組合せでもよい。また、(5)、(17)、(14)はシクロペンタジエニル環における二重結合の位置のみが異なる異性体の存在を考慮することができ、それらのうちの一つのみ例示してあるが、シクロペンタジエニル環における二重結合の位置のみが異なる他の異性体であっても良く、またはそれらの混合物であっても良い。)

【0025】

上記の製法 [A]、[B]、[C] または [D] の反応に用いられるアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウムまたはカリウムが挙げられ、アルカリ土類金属としてはマグネシウム、カルシウムが挙げられる。また、ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。アニオン配位子の具体例としては、メトキシ、tert-ブトキシ、フェノキシ等のアルコキシ基、アセテート、ベンゾエート等のカルボキシレート基、メシレート、トシレート等のスルホネート基等が挙げられる。

次に、一般式 (4)、(14) の前駆体化合物からメタロセン化合物を製造する例を以下に示すが、これは発明の範囲を制限するものではなく、公知のいかなる方法で製造されてもよい。

#### 【0026】

上記の製法 [A]、[B]、[C] または [D] の反応で得られた一般式 (4)、(14) の前駆体化合物を、有機溶媒中でアルカリ金属、水素化アルカリ金属または有機アルカリ金属と、反応温度が  $-80^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$  の範囲で接触させることにより、ジアルカリ金属塩とする。

上記反応で用いられる有機溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、デカリン等の脂肪族炭化水素、またはベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、または THF、ジエチルエーテル、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン等のエーテル、またはジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素等が挙げられる。

また上記反応で用いられるアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられ、水素化アルカリ金属としては、水素化ナトリウム、水素化カリウム等が挙げられ、有機アルカリ金属としては、メチルリチウム、ブチルリチウム、フェニルリチウム等が挙げられる。

次に上記の該ジアルカリ金属塩を、一般式 [21]



(式中、MはTi、Zr、またはHfであり、Zはハロゲン、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選んでもよく、kは3～6の整数である。)

で表される化合物と、有機溶媒中で反応させることで、一般式〔1〕または〔2〕で表されるメタロセン化合物を合成することができる。

#### 【0027】

一般式〔21〕で表される化合物の好ましい具体的として、三価または四価のチタニウムフッ化物、塩化物、臭化物及びヨウ化物、四価のジルコニウムフッ化物、塩化物、臭化物及びヨウ化物、四価のハフニウムフッ化物、塩化物、臭化物及びヨウ化物、またはこれらのTHF、ジエチルエーテル、ジオキサンまたは1, 2-ジメトキシエタン等のエーテル類との錯体を挙げるることができる。

また、用いられる有機溶媒としては前記と同様のものを挙げるることができる。該ジアルカリ金属塩と一般式〔21〕で表される化合物との反応は、好ましくは等モル反応で行い、前記の有機溶媒中で、反応温度が $-80^{\circ}\text{C}$ ～ $200^{\circ}\text{C}$ の範囲で行うことができる。

#### 【0028】

反応で得られたメタロセン化合物は、抽出、再結晶、昇華等の方法により、単離・精製を行うことができる。また、このような方法で得られる本発明の架橋メタロセン化合物は、プロトン核磁気共鳴スペクトル、 $^{13}\text{C}$ 核磁気共鳴スペクトル、質量分析、および元素分析などの分析手法を用いることによって同定される。

#### 【0029】

架橋メタロセン化合物をオレフィン重合用触媒に供する際の好ましい態様

次に本発明の架橋メタロセン化合物を、オレフィン重合触媒として用いる場合の好ましい態様について説明する。

本発明の架橋メタロセン化合物をオレフィン重合触媒として用いる場合、触媒成分は、

(A) 前記の架橋メタロセン化合物

(B) (B-1) 有機金属化合物、(B-2) 有機オキシアリミニウム化合物、および (B-3) 架橋メタロセン化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物、から選ばれる少なくとも1種の化合物、さらに必要に応じて、

(C) 粒子状担体

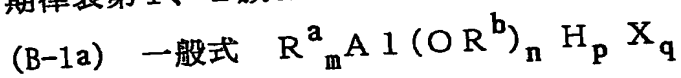
から構成される。

以下、各成分について具体的に説明する。

### 【0030】

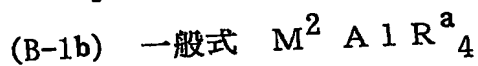
#### (B-1) 有機金属化合物

本発明で用いられる(B-1) 有機金属化合物として、具体的には下記のような周期律表第1、2族および第12、13族の有機金属化合物が用いられる。

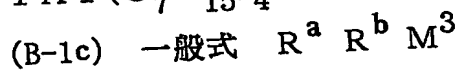


(式中、 $R^a$  および  $R^b$  は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは $0 < m \leq 3$ 、nは $0 \leq n < 3$ 、pは $0 \leq p < 3$ 、qは $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m+n+p+q=3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物。このような化合物の具体例として、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジイソブチルアルミニウムハイドライドを例示することができる。

### 【0031】



(式中、 $M^2$  はLi、NaまたはKを示し、 $R^a$  は炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示す。)で表される周期律表第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。このような化合物としては、 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$ などを例示することができる。



(式中、 $R^a$  および  $R^b$  は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 $M^3$  はMg、ZnまたはCdである。)で表される周期律表第2族または第12族金属のジアルキル化合物。

上記の有機金属化合物(B-1)のなかでは、有機アルミニウム化合物が好ましい。また、このような有機金属化合物(B-1)は、1種単独で用いてもよいし2種以上組み合わせて用いてもよい。

### 【0032】

#### (B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物

本発明で用いられる(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

#### 【0033】

従来公知のアルミノキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができ、通常、炭化水素溶媒の溶液として得られる。(1) 吸着水を含有する化合物または結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、氷または水蒸気を作用させる方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

#### 【0034】

なお該アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒または未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解またはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。

アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記(B-1a)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。

上記のような有機アルミニウム化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

## 【0035】

また本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解するA1成分がA1原子換算で通常10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であるもの、すなわち、ベンゼンに対して不溶性または難溶性であるものが好ましい。これらの有機アルミニウムオキシ化合物(B-2)は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

## 【0036】

(B-3) 遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物

本発明の架橋メタロセン化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物(B-3) (以下、「イオン化イオン性化合物」という。)としては、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、USP-5321106号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などを挙げることができる。さらに、ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物も挙げることができる。このようなイオン化イオン性化合物(B-3)は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

本発明の架橋メタロセン化合物をオレフィン重合触媒として使用する場合、助触媒成分としてのメチルアルミノキサンなどの有機アルミニウムオキシ化合物(B-2)とを併用すると、オレフィン化合物に対して特に高い重合活性を示す。

## 【0037】

また、本発明に係るオレフィン重合用触媒は、上記遷移金属化合物(A)、(B-1) 有機金属化合物、(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および(B-3) イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物(B)とともに、必要に応じて担体(C)を用いることもできる。

## 【0038】

(C) 担体

本発明で用いられる(C)担体は、無機または有機の化合物であって、顆粒状ないしは微粒子状の固体である。このうち無機化合物としては、多孔質酸化物、

無機塩化物、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物が好ましい。

#### 【0039】

多孔質酸化物として、具体的には $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ThO}_2$ など、またはこれらを含む複合物または混合物を使用、例えば天然または合成ゼオライト、 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ などを使用することができる。これらのうち、 $\text{SiO}_2$ および/または $\text{Al}_2\text{O}_3$ を主成分とするものが好ましい。このような多孔質酸化物は、種類および製法によりその性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる担体は、粒径が $10\sim 300\mu\text{m}$ 、好ましくは $20\sim 200\mu\text{m}$ であって、比表面積が $50\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100\sim 700\text{m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、細孔容積が $0.3\sim 3.0\text{cm}^3/\text{g}$ の範囲にあることが望ましい。このような担体は、必要に応じて $100\sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $150\sim 700^\circ\text{C}$ で焼成して使用される。

#### 【0040】

無機塩化物としては、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{MgBr}_2$ 、 $\text{MnCl}_2$ 、 $\text{MnBr}_2$ 等が用いられる。無機塩化物は、そのまま用いてもよいし、ボールミル、振動ミルにより粉碎した後に用いてもよい。また、アルコールなどの溶媒に無機塩化物を溶解させた後、析出剤によって微粒子状に析出させたものを用いることもできる。

#### 【0041】

本発明で用いられる粘土は、通常粘土鉱物を主成分として構成される。また、本発明で用いられるイオン交換性層状化合物は、イオン結合などによって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造を有する化合物であり、含有するイオンが交換可能なものである。大部分の粘土鉱物はイオン交換性層状化合物である。また、これらの粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物としては、天然産のものに限らず、人工合成物を使用することもできる。また、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物として、粘土、粘土鉱物、また、六方細密パッキング型、アンチモン型、 $\text{CdCl}_2$ 型、 $\text{CdI}_2$ 型などの層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物などを例示することができる。このような粘土、

粘土鉱物としては、カオリン、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、アロフェン、ヒシンゲル石、パイロフィライト、ウンモ群、モンモリロナイト群、パーミキュライト、リョクデイ石群、パリゴルスカイト、カオリナイト、ナクライト、ディッカイト、ハロイサイトなどが挙げられ、イオン交換性層状化合物としては、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{KPO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\gamma\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{NH}_4\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ などの多価金属の結晶性酸性塩などが挙げられる。本発明で用いられる粘土、粘土鉱物には、化学処理を施すことも好ましい。化学処理としては、表面に付着している不純物を除去する表面処理、粘土の結晶構造に影響を与える処理など、何れも使用できる。化学処理として具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理などが挙げられる。

#### 【0042】

本発明で用いられるイオン交換性層状化合物は、イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと交換することにより、層間が拡大した状態の層状化合物であってもよい。このような嵩高いイオンは、層状構造を支える支柱的な役割を担っており、通常、ピラーと呼ばれる。また、このように層状化合物の層間に別の物質を導入することをインターカレーションという。インターカレーションするゲスト化合物としては、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{ZrCl}_4$ などの陽イオン性無機化合物、 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OR})_4$ 、 $\text{PO}(\text{OR})_3$ 、 $\text{B}(\text{OR})_3$ などの金属アルコキシド（Rは炭化水素基など）、 $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}]^{7+}$ 、 $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{14}]^{2+}$ 、 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6]^+$ などの金属水酸化物イオンなどが挙げられる。これらの化合物は単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。また、これらの化合物をインターカレーションする際に、 $\text{Si}(\text{OR})_4$ 、 $\text{Al}(\text{OR})_3$ 、 $\text{Ge}(\text{OR})_4$ などの金属アルコキシド（Rは炭化水素基など）などを加水分解して得た重合物、 $\text{SiO}_2$ などのコロイド状無機化合物などを共存させることもできる。また、ピラーとしては、上記金属水酸化物イオンを層間にインターカレーションした後に加熱脱水することにより生成する酸化物などが挙げられる。これらのうち、好ましいものは粘土または粘土鉱物であり、特に好ましいものはモンモ



リロナイト、バーミキュライト、ペクトライト、テニオライトおよび合成雲母である。

#### 【0043】

有機化合物としては、粒径が $10 \sim 300 \mu\text{m}$ の範囲にある顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素原子数が $2 \sim 14$ の $\alpha$ -オレフィンを主成分として生成される(共)重合体またはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される(共)重合体、およびそれらの変成体を例示することができる。

#### 【0044】

本発明に係るオレフィン重合用触媒は、本発明の架橋メタロセン化合物(A)、(B-1)有機金属化合物、(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および(B-3)イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物(B)、必要に応じて担体(C)と共に、必要に応じて後述するような特定の有機化合物成分(D)を含むこともできる。

#### 【0045】

##### (D) 有機化合物成分

本発明において、(D)有機化合物成分は、必要に応じて、重合性能および生成ポリマーの物性を向上させる目的で使用される。このような有機化合物としては、アルコール類、フェノール性化合物、カルボン酸、リン化合物およびスルホン酸塩等が挙げられるが、この限りではない。

#### 【0046】

重合の際には、各成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法が例示される。

- (1) 成分(A)を単独で重合器に添加する方法。
- (2) 成分(A)をおよび成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (3) 成分(A)を担体(C)に担持した触媒成分、成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (4) 成分(B)を担体(C)に担持した触媒成分、成分(A)を任意の順序で重

合器に添加する方法。

(5) 成分 (A) と成分 (B) とを担体 (C) に担持した触媒成分を重合器に添加する方法。

【 0 0 4 7 】

上記 (2) ～ (5) の各方法においては、各触媒成分の少なくとも 2 つ以上は予め接触されていてもよい。

成分 (B) が担持されている上記 (4)、(5) の各方法においては、必要に応じて担持されていない成分 (B) を、任意の順序で添加してもよい。この場合成分 (B) は、同一でも異なってもよい。

また、上記の成分 (C) に成分 (A) が担持された固体触媒成分、成分 (C) に成分 (A) および成分 (B) が担持された固体触媒成分は、オレフィンが予備重合されていてもよく、予備重合された固体触媒成分上に、さらに、触媒成分が担持されていてもよい。

【 0 0 4 8 】

本発明に係るオレフィンの重合方法では、上記のようなオレフィン重合用触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合することによりオレフィン重合体を得る。

本発明では、重合は溶液重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法のいずれにおいても実施できる。液相重合法において用いられる不活性炭化水素媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物などを挙げることができ、オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

【 0 0 4 9 】

上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、オレフィンの重合を行うに際して、成分 (A) は、反応容積 1 リットル当り、通常  $10^{-8} \sim 10^{-2}$  モル、好ましくは  $10^{-7} \sim 10^{-3}$  モルになるような量で用いられる。

成分(B-1)は、成分(B-1)と、成分(A)中の全遷移金属原子(M)とのモル比  $[(B-1)/M]$  が通常0.01~5000、好ましくは0.05~2000となるような量で用いられる。成分(B-2)は、成分(B-2)中のアルミニウム原子と、成分(A)中の全遷移金属(M)とのモル比  $[(B-2)/M]$  が、通常10~5000、好ましくは20~2000となるような量で用いられる。成分(B-3)は、成分(B-3)と、成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比  $[(B-3)/M]$  が、通常1~10、好ましくは1~5となるような量で用いられる。

## 【0050】

成分(D)は、成分(B)が成分(B-1)の場合には、モル比  $[(D)/(B-1)]$  が通常0.01~10、好ましくは0.1~5となるような量で、成分(B)が成分(B-2)の場合には、モル比  $[(D)/(B-2)]$  が通常0.01~2、好ましくは0.005~1となるような量で、成分(B)が成分(B-3)の場合は、モル比  $[(D)/(B-3)]$  が通常0.01~10、好ましくは0.1~5となるような量で用いられる。

## 【0051】

また、このようなオレフィン重合触媒を用いたオレフィンの重合温度は、通常-50~+200℃、好ましくは0~170℃の範囲である。重合圧力は、通常常圧~10Mpaゲージ圧、好ましくは常圧~5Mpaゲージ圧の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。得られるオレフィン重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによっても調節することができる。さらに、使用する成分(B)の量により調節することもできる。水素を添加する場合、その量はオレフィン1kgあたり0.001~100NL程度が適当である。

## 【0052】

本発明において、重合反応に供給されるオレフィンは、エチレンおよび $\alpha$ -オレフィンから選ばれる1種以上のモノマーであり、モノマーの少なくとも1種がエチレンまたはプロピレンである。 $\alpha$ -オレフィンとしては、炭素原子数が3~20、好ましくは3~10の直鎖状または分岐状の $\alpha$ -オレフィン、たとえばブ

ロピレン、1-ブテン、2-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセなどである。また本発明の重合方法においては、炭素原子数が3～30、好ましくは3～20の環状オレフィン、たとえばシクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン；極性モノマー、たとえば、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、ビスシクロ(2,2,1)-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸無水物などの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸、およびこれらのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、亜鉛塩、マグネシウム塩、カルシウム塩などの金属塩；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 tert-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチルなどの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニルなどのビニルエステル類；アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸モノグリシジルエステルなどの不飽和グリシジルなどを挙げることができる。また、ビニルシクロヘキサン、ジエンまたはポリエン；芳香族ビニル化合物、例えばスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o,p-ジメチルスチレン、o-エチルスチレン、m-エチルスチレン、p-エチルスチレンなどのモノもしくはポリアルキルスチレン；メトキシスチレン、エトキシスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、ビニルベンジルアセテート、ヒドロキシスチレン、o-クロロスチレン、p-クロロスチレン、ジビニルベンゼンなどの官能基含有スチレン誘導体；および3-フェニルプロピレン、4-フェニルプロピレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどを反応系に共存させて重合を進めることもできる。

【0053】

本発明の重合方法においては、モノマーの少なくとも1種がエチレンまたはプロピレンである。モノマーが二種以上である場合には、エチレン、プロピレンまたはエチレン+プロピレンが全体モノマー量の50モル%以上であることが好ましい。

#### 【0054】

次に、本発明の遷移金属化合物を含む触媒の存在下、オレフィンの重合によって得られる重合体の物性・性状を測定する方法について述べる。

#### 【0055】

〔重量平均分子量 ( $M_w$ )、数平均分子量 ( $M_n$ )〕

ウォーターズ社製GPC-150Cを用い、以下のようにして測定した。分離カラムは、TSK gel GMH6-HT及びTSK gel GMH6-HTLであり、カラムサイズはそれぞれ内径7.5mm、長さ600mmであり、カラム温度は140℃とし、移動相には $\alpha$ -ジクロロベンゼン（和光純薬工業）および酸化防止剤としてBHT（武田薬品）0.025重量%を用い、1.0ml/分で移動させ、試料濃度は0.1重量%とし、試料注入量は500マイクロリットルとし、検出器として示差屈折計を用いた。標準ポリスチレンは、分子量が $M_w < 1000$ および $M_w > 4 \times 10^6$ については東ソー社製を用い、 $1000 \leq M_w \leq 4 \times 10^6$ についてはプレッシャーケミカル社製を用いた。

〔極限粘度 ( $[\eta]$ )〕

デカリン溶媒を用いて、135℃で測定した値である。すなわち造粒ペレット約20mgをデカリン15mlに溶解し、135℃のオイルバス中で比粘度 $\eta_{sp}$ を測定する。このデカリン溶液にデカリン溶媒を5ml追加して希釈後、同様に比粘度 $\eta_{sp}$ を測定する。この希釈操作をさらに2回繰り返し、濃度(C)を0に外挿した時の $\eta_{sp}/C$ の値を極限粘度として求める。

$$[\eta] = \lim (\eta_{sp}/C) \quad (C \rightarrow 0)$$

〔メルトフローレート ( $MFR_{21.6}$ 、 $MFR_{10}$ )〕

ASTM D-1238の標準法に準拠し、190℃、21.6kg荷重下、または10kg荷重下で測定された数値である。

〔密度〕

190℃、2.16kg荷重におけるMFR測定後のストランドを、120℃で1時間熱処理し、1時間かけて室温まで徐冷したのち、密度勾配管法により測定した。

## 【0056】

## 【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。ジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル) ジルコニウムジクロリドについては、以下の文献または特許に記載された方法で合成した。J. Am. Chem. Soc., 110, 6255(1988)、特開平2-274703公報、特開平3-193797公報。

合成例で得られた化合物の構造は、270MHz  $^1\text{H}$ -NMR (日本電子GSH-270)、FD-質量分析(日本電子SX-102A)等を用いて決定した。

## 【0057】

## 〔合成例1〕

オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレンの合成

窒素置換した3口フラスコ(500ml)に、フルオレン9.72g(58.6mmol)と2,5-ジメチル-2,5-ヘキサンジオール19.61g(134mmol)を室温で添加した。脱水ジクロロメタン85mlを添加してマグネティックスターラーで攪拌した後、アイスバスで-8℃に冷却した(薄褐色スラリー)。ここに、粉碎した無水塩化アルミニウム38.9g(292mmol)を70分かけて添加した後、0℃で2時間攪拌し、更にアイスバスを外して室温で19時間攪拌した(黒褐色溶液)。G.C.でフルオレンの消失を確認後、黒褐色溶液を氷水150ml中に注いでクエンチした(黄褐色スラリー)。ジエチルエーテル500mlで可溶分を抽出後、有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で中和し、水洗した。分取した有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、硫酸マグネシウムを濾別し、濾液の溶媒をロータリーエバポレーターで減圧留去し

た。残さを桐山ロート上に移してヘキサン10ml×6回で洗浄した後、減圧乾燥すると白色粉末が得られた(12.0g, 収率53%)。

$^1\text{H}$  NMRスペクトル(270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ /ppm 1.3(s, 12H), 1.4(s, 12H), 1.7(s, 8H), 3.8(s, 2H), 7.4(s, 2H), 7.6(s, 2H)

FD-MSスペクトル:  $M/z$  386( $M^+$ )

【0058】

〔合成例2〕

ジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリドの合成

(1)ジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)の合成;

窒素置換した3口フラスコ(200ml)に、オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレン3.11g(8.0mmol)と脱水テトラヒドロフラン40mlを添加してマグネティックスターラーで攪拌した後、アイスバスで2℃に冷却した(薄黄色溶液)。ここに、1.63mol/Lのn-ブチルリチウム(ヘキサン溶液)5.2ml(8.5mmol)を10分かけて添加した後、アイスバスを外して室温で21時間攪拌した(暗赤色スラリー)。このスラリーをアイスバスで0℃に冷却した後、6,6-ジメチルフルベン1.05ml(8.5mmol)を脱水テトラヒドロフラン10mlに溶かした溶液を15分かけて添加した。この混合物をアイスバスを外して室温で23時間攪拌した(濃赤褐色溶液)。この溶液を希塩酸水100ml中に注いでクエンチし、ジエチルエーテル50mlで可溶分を抽出した。分取した有機相を飽和食塩水100mlで洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムを濾別し、濾液の溶媒をロータリーエバポレーターで減圧留去した。得られた黄橙色固体をカラムクロマトグラフィーによって精製することで、目的物を白色粉末として得た(2.7g, 収率68%)。

$^1\text{H}$  NMRスペクトル(270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ /ppm 1.0(s+s, 6H), 1.2-1.4(m, 24H), 1.7(s, 8H), 3.1-3.2(s+s, 2H), 4.0(s+s, 1H), 5.9-7.0(m, 3H), 6.9(s, 1H), 7.1(s, 1H), 7.5(s, 2H)

FD-MSスペクトル:  $M/z$  492( $M^+$ )

【0059】

(2)ジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリドの合成;

窒素置換したシュレンク (30 ml) に、ジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) 0.98 g (2.0 mmol) と脱水ジエチルエーテル 20 ml を添加してマグネティックスターラーで攪拌した後、アイスバスで 0℃ に冷却した(薄黄色溶液)。ここに、1.63 mol/L の *n*-ブチルリチウム (ヘキサン溶液) 2.7 ml (4.4 mmol) を 3 分かけて添加した後、アイスバスを外して室温で 25 時間攪拌した(橙色スラリー)。このスラリーをドライアイス/メタノールバスで -78℃ に冷却した後、四塩化ジルコニウムテトラヒドロフラン錯体 0.69 g (1.8 mmol) を添加し、室温で終夜 (28 時間) 攪拌した(濃橙色スラリー)。このスラリーの揮発分を減圧留去後、残さを脱水ヘキサン 40 ml で洗浄し、洗浄液を濾別した。濾過で残った橙色固体から、脱水ジクロロメタン 10 ml で可溶分を抽出し、抽出液のジクロロメタンを減圧留去して目的物を赤色粉末として得た (0.44 g, 収率 37%)。

$^1\text{H}$  NMRスペクトル (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  /ppm 1.2(s, 6H), 1.4(s+s, 12H), 1.5(s, 6H), 1.7(s+s, 8H), 2.3(s, 6H), 4.0(s+s, 1H), 5.6(dd, 2H), 6.2(dd, 2H), 7.6(s, 2H), 8.0(s, 2H)

FD-MSスペクトル:  $M/z$  652( $M^+$ )

【0060】

〔合成例 3〕

ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリドの合成

(1)ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)の合成;

窒素置換した 3口フラスコ (200 ml) に、オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレン 2.64 g (6.8 mmol) と脱水テトラヒドロフラン 40 ml



1 を添加してマグネティックスターラーで攪拌した後、アイスバスで2℃に冷却した(薄黄色溶液)。ここに、1.63 mmol/L の n-ブチルリチウム (ヘキサン溶液) 4.6 ml (7.5 mmol) を10分かけて添加した後、アイスバスを外して室温で23時間攪拌した(暗赤色溶液)。このスラリーをアイスバスで1℃に冷却した後、6,6-ジフェニルフルペン 2.06 g (8.9 mmol) を脱水テトラヒドロフラン 20 ml に溶かした溶液を20分かけて添加した。この混合物をアイスバスを外して室温で65時間攪拌した(濃赤色溶液)。この溶液を希塩酸水 100 ml 中に注いでクエンチし、ジエチルエーテル 70 ml で可溶分を抽出した。分取した有機相を飽和食塩水 100 ml で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムを濾別し、濾液の溶媒をロータリーエバポレーターで減圧留去した。得られた橙黄色アモルファスをメタノール 100 ml で洗浄し、濾別する事で目的物を薄黄色粉末として得た (3.3 g, 収率 79%)。

$^1\text{H}$  NMR スペクトル (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  /ppm 0.9-1.5(m, 24H), 1.6(s+s, 8H), 3.0(br, 2H), 5.4(s+s, 1H), 6.2-6.5(m(br), 3H), 7.0-7.4(br+s, 14H)

FD-MS スペクトル: M/z 616 ( $\text{M}^+$ )

#### 【0061】

(2) ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリドの合成;

窒素置換したシュレンク (30 ml) に、ジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) 0.94 g (1.5 mmol) と脱水ジエチルエーテル 15 ml を添加してマグネティックスターラーで攪拌した後、アイスバスで0℃に冷却した(薄橙褐色溶液)。ここに、1.63 mmol/L の n-ブチルリチウム (ヘキサン溶液) 2.1 ml (3.4 mmol) を添加した後、アイスバスを外して室温で22時間攪拌した(暗赤色スラリー)。このスラリーをドライアイス/メタノールバスで-78℃に冷却した後、四塩化ジルコニウムテトラヒドロフラン錯体 0.55 g (1.5 mmol) を添加し、室温で終夜(45時間)攪拌した(暗橙色スラリー)。このスラリーの揮発分を減圧留去後、残さを脱水ヘキサン 40 ml で洗浄し、不溶物を濾別した。

濾過で得られた赤褐色溶液から再結晶して目的物を赤色粉末として得た (0.4 g, 収率 36%)。

$^1\text{H}$  NMR スペクトル (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  /ppm 0.8(s, 6H), 0.9(s, 6H), 1.4(s, 6H), 1.5(s, 6H), 1.6-1.7(m, 8H), 5.6(dd, 2H), 6.2(s, 2H), 6.3(dd, 2H), 7.3-7.5(m, 6H), 7.9(d, 2H), 8.0(d, 2H), 8.1(s, 2H)

FD-MS スペクトル:  $M/z$  776( $M^+$ )

【 0 0 6 2 】

〔合成例 4〕

シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリドの合成

(1)シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)の合成;

窒素置換した枝付きフラスコ (100 ml) に、オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレン 0.73 g (1.9 mmol) と脱水テトラヒドロフラン 20 ml を添加してマグネティックスターラーで攪拌した後、アイスバスで冷却した (無色溶液)。ここに、1.58 mol/L の *n*-ブチルリチウム (ヘキサン溶液) 1.3 ml (2.1 mmol) を滴下した後、アイスバスを外して室温で 27 時間攪拌した (暗褐色溶液)。このスラリーをアイスバスで冷却した後、6,6-シクロヘキシルフルベン 0.31 g (2.1 mmol) を脱水テトラヒドロフラン 10 ml に溶かした溶液を滴下した。この混合物をアイスバスを外して室温で 17 時間攪拌した (赤橙色溶液)。この溶液を希塩酸水 50 ml 中に注いでクエンチし、ジエチルエーテル 50 ml で可溶分を抽出した。分取した有機相を飽和食塩水 50 ml で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムを濾別し、濾液の溶媒をロータリーエバポレーターで減圧留去した。残留物をカラムクロマトグラフィーで精製する事で目的物を黄色固体として得た (0.63 g, 収率 63%)。

$^1\text{H}$  NMR スペクトル (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  /ppm 1.2-1.4(m, 24H), 1.4-1.7(m, 6H), 1.71(s, 8H), 1.8-1.9(m, 4H), 2.3-3.1(s+s+s, 2H), 3.8(s+s, 1H), 5.9-6.0(m+m, 1H), 6.4-6.6(m+m+m, 1H), 7.0-7.2(m, 2H), 7.5(s, 2H)

## 【0063】

(2) シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリドの合成;

窒素置換した枝付きフラスコ(100 ml)に、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) 0.50 g (0.94 mmol) と脱水ジエチルエーテル 50 ml を添加してマグネティックスターラーで攪拌した後、アイスバスで 0℃ に冷却した(無色溶液)。ここに、1.58 mmol/L の *n*-ブチルリチウム(ヘキサン溶液) 1.2 ml (1.9 mmol) を添加した後、アイスバスを外して室温で 16 時間攪拌した(赤橙色溶液)。このスラリーをドライアイス/メタノールバスで -78℃ に冷却した後、四塩化ジルコニウムテトラヒドロフラン錯体 0.31 g (0.84 mmol) を添加し、室温で終夜攪拌した(橙褐色スラリー)。このスラリーの揮発分を減圧留去後、残さを脱水ヘキサンで洗浄し、洗浄液を濾別した。濾過で残った固体から、脱水ジクロロメタンで可溶分を抽出し、抽出液のジクロロメタンを減圧留去して目的物を橙赤色粉末として得た(0.05 g, 収率 9%)。

$^1\text{H}$  NMR スペクトル(270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ /ppm 1.2-1.4(m, 24H), 1.71(s, 8H), 1.8-1.9(m, 4H), 2.4-2.5(m, 2H), 3.1-3.3(m, 2H), 3.6-3.7(m, 2H), 4.3(dd, 1H), 5.0(dd, 1H), 5.3(dd, 1H), 6.2(dd, 1H), 7.1(s, 1H), 7.2(s, 1H), 7.5(s, 1H), 8.0(s, 1H)

FD-MS スペクトル:  $M/z$  692( $M^+$ )

## 【0064】

## 〔合成例 5〕

ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリドの合成

(1) ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)の合成;

磁気攪拌子、三方コックおよび 50 ml の滴下漏斗を備えた 300 ml ニ口フラスコを十分に窒素置換した後、オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレン 2.98 g (7.7 mmol) を入れ、テトラヒドロフラン 60 ml を加えて無

色透明の溶液とした。氷水浴で冷やしながら、 $1.56\text{ mol/l}$ のn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 $5.2\text{ ml}$  ( $8.1\text{ mmol}$ )を徐々に加えた後、窒素雰囲気下室温で7時間攪拌して橙色溶液を得た。メタノール/ドライアイス浴で冷やしながら、予めテトラヒドロフラン $30\text{ ml}$ に溶解させた6,6-ジ-p-トリルフルベン $2.40\text{ g}$  ( $9.3\text{ mmol}$ )を滴下漏斗を用いて20分間かけて徐々に加えた。その後室温まで徐々に昇温し、窒素雰囲気下室温で21時間攪拌して暗赤色溶液を得た。飽和塩化アンモニウム水溶液 $100\text{ ml}$ を徐々に加え、続いてジエチルエーテル $100\text{ ml}$ を加えた。得られた二層の溶液を $300\text{ ml}$ 分液漏斗に移して数回振った後、無色透明の水層を除いた。続いて、得られた有機層を水 $100\text{ ml}$ で2回、飽和食塩水 $100\text{ ml}$ で1回洗い、無水硫酸マグネシウムで30分間乾燥した。固体を濾別し、ロータリーエバポレータで溶媒を留去して得た固体をヘキサンで洗浄して、目的物を白色固体として得た ( $3.6\text{ g}$ , 収率 $71\%$ )。

$^1\text{H}$  NMRスペクトル( $270\text{ MHz}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta/\text{ppm}$   $0.8\text{--}1.7(\text{m}, 24\text{H})$ ,  $2.1\text{--}2.4(\text{br}, 8\text{H})$ ,  $2.7\text{--}3.1(\text{br}, 1\text{H})$ ,  $5.2\text{--}5.4(\text{m}, 1\text{H})$ ,  $5.8\text{--}6.5(\text{br}, 4\text{H})$ ,  $6.7\text{--}7.5(\text{br}, 10\text{H})$ ,  $7.29(\text{s}, 2\text{H})$

FD-MSスペクトル:  $M/z$   $644(\text{M}^+)$

【0065】

(2)ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドの合成;

磁気攪拌子を備えた $100\text{ ml}$ 枝付きフラスコを十分に窒素置換した後、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) $1.0\text{ g}$  ( $1.6\text{ mmol}$ )を入れ、ジエチルエーテル $30\text{ ml}$ を加えて無色透明の溶液とした。氷水浴で冷やしながら、 $1.56\text{ mol/l}$ のn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 $2.1\text{ ml}$  ( $3.3\text{ mmol}$ )を徐々に加えた後、窒素雰囲気下室温で20時間攪拌して赤色の固体と赤色の溶液からなるスラリーを得た。メタノール/ドライアイス浴で冷やしながら四塩化ジルコニウム・テトラヒドロフラン錯体(1:2) $0.55\text{ g}$  ( $1.5\text{ mmol}$ )を加えた後、室温まで徐々に昇温し、窒素雰囲気下室温で24時間攪拌して赤桃色の固

体と赤色の溶液からなるスラリーを得た。減圧下で溶媒を留去して得られた赤色の固体をヘキサンで洗浄し、続いてジクロロメタンで抽出して赤色の溶液を得た。この溶液の溶媒を減圧下で留去し、目的物を赤桃色固体として得た (0.83 g, 収率 70%)。

$^1\text{H}$  NMRスペクトル (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  /ppm 0.82(s, 6H), 0.93(s, 6H), 1.40(s, 6H), 1.46(s, 6H), 1.5-1.7(m, 8H), 2.32(s, 6H), 5.53(t, 2H), 6.17(s, 2H), 6.25(t, 2H), 7.1-7.3(m, 4H), 7.6-7.8(m, 4H), 8.03(s, 2H)

FD-MSスペクトル :  $M/z$  804( $M^+$ )

#### 【0066】

##### 〔実施例 1〕 - エチレン重合 -

十分に窒素置換した内容量 500 ml のガラス製オートクレープにトルエン 40.0 ml を装入し、エチレンを 100 リットル / 時間の量で流通させ、75℃で 10 分間保持させておいた。これに、メチルアルミノキサン (A1 = 1.21 mmol / l) を 1.3 mmol 添加し、次いで上記合成例 2 で合成したジメチルメチレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液 2.0  $\mu\text{mol}$  を加え重合を開始した。エチレンガスを 100 リットル / 時間の量で連続的に供給し、常圧下、75℃で 3.5 分間重合を行った後、少量のイソブチルアルコールを添加して重合を停止した。ポリマー溶液を大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、80℃で 12 時間、減圧乾燥を行った結果、ポリマー 4.95 g が得られた。重合活性は 42.4 kg-PE / mmol-Zr · hr であり、得られたポリマーの  $[\eta]$  は 3.92 dl / g であった。

#### 【0067】

##### 〔実施例 2〕 - エチレン重合 -

上記合成例 3 で合成したジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリドを用い、重合時間を 3 分間とした以外は、実施例 1 と同様の方法で重合を行った。その結果、ポリマー収量は 4.15 g で、重合活性は 41.5 kg-PE / mmol-Zr · hr であり、得られたポリマーの  $[\eta]$  は 10.5 dl / g であった。

## 【0068】

## 〔実施例3〕－エチレン重合－

上記合成例4で合成したシクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドを用い、重合時間を2分間とした以外は、実施例1と同様の方法で重合を行った。その結果、ポリマー収量は2.00gで、重合活性は $30.0 \text{ kg-PE/mmole-Zr} \cdot \text{hr}$ であり、得られたポリマーの $[\eta]$ は $2.23 \text{ dl/g}$ であった。

## 【0069】

## 〔実施例4〕－エチレン重合－

上記合成例5で合成したジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドを用い、メタロセン触媒濃度を $0.8 \mu\text{mole}$ 、メチルアルミノキサンのトルエン溶液( $\text{Al} = 1.21 \text{ mole/l}$ )を $0.52 \text{ mmole}$ 添加して、重合時間を2分間とした以外は、実施例1と同様の方法で重合を行った。その結果、ポリマー収量は2.32gで、重合活性は $87.0 \text{ kg-PE/mmole-Zr} \cdot \text{hr}$ であり、得られたポリマーの $[\eta]$ は $11.5 \text{ dl/g}$ であった。

## 【0070】

## 〔比較例1〕－エチレン重合－

十分に窒素置換した内容量500mlのガラス製オートクレープにトルエン400mlを装入し、エチレンを $100 \text{ l/時間}$ の量で流通させ、 $75^\circ\text{C}$ で10分間保持させておいた。これに、メチルアルミノキサンのトルエン溶液( $\text{Al} = 1.21 \text{ mole/l}$ )を $0.52 \text{ mmole}$ 添加し、次いでジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液 $0.8 \mu\text{mole}$ を加え重合を開始した。エチレンガスを $100 \text{ l/時間}$ の量で連続的に供給し、常圧下、 $75^\circ\text{C}$ で6分間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、 $80^\circ\text{C}$ で12時間、減圧乾燥を行った結果、ポリマー1.64gが得られた。重合活性は $20.5 \text{ kg-PE/mmole-Zr} \cdot \text{hr}$ であり、得られたポリマーの $[\eta]$ は $3.08 \text{ dl/g}$ であった。

## 【0071】

## 〔比較例2〕－エチレン重合－

ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル) ジルコニウムジクロリドを用い、重合時間を3分間とした以外は、上記比較例1と同様の方法で重合を行った。その結果、ポリマー収量は1.17gで、重合活性は29.3kg-PE/mmol-Zr・hrであり、得られたポリマーの $[\eta]$ は5.96dl/gであった。

## 【0072】

## 〔比較例3〕－エチレン重合－

シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル) ジルコニウムジクロリドを用い、重合時間を5分間とした以外は、上記実施例1と同様の方法で重合を行った。その結果、ポリマー収量は0.80gで、重合活性は4.8kg-PE/mmol-Zr・hrであり、得られたポリマーの $[\eta]$ は3.82dl/gであった。

## 【0073】

## 〔実施例5〕－プロピレン重合－

充分に窒素置換した内容量500mlのガラス製オートクレープにトルエン250mlを装入し、プロピレンを150リットル/時間の量で流通させ、50℃で20分間保持させておいた。一方、充分に窒素置換した内容量30mlの枝付きフラスコに攪拌子を入れ、これにメチルアルミノキサンのトルエン溶液(A1=1.53mol/l)を5.00mmol、次いで上記合成例2で合成したジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液5.0μmolを加え、15分間攪拌した。この溶液を、プロピレンを流通させておいたガラス製オートクレープのトルエンに加え、重合を開始した。プロピレンガスを150リットル/時間の量で連続的に供給し、常圧下、50℃で60分間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、80℃で12時間、減圧乾燥を行った結果、ポリマー7.23gが得られた。重合活性は1.45kg-PP/mmol-Zr・hrであ

り、得られたポリマーの $[\eta]$ は $1.53 \text{ dl/g}$ であった。

#### 【0074】

##### 〔比較例4〕ープロピレン重合ー

ジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル) ジルコニウムジクロリドを用いた以外は、上記実施例3と同様の方法で重合を行った。その結果、ポリマー収量は $4.20 \text{ g}$ で、重合活性は $0.84 \text{ kg-PP/mol-Zr} \cdot \text{hr}$ であり、得られたポリマーの $[\eta]$ は $0.8 \text{ dl/g}$ であった。

#### 【0075】

##### 〔実施例6〕ーエチレン／ヘキセン共重合ー

##### 〔固体触媒成分の調製〕

$200^\circ\text{C}$ で3時間乾燥したシリカ $8.5 \text{ kg}$ を33 lのトルエンで懸濁状にした後、メチルアルミノキサン溶液( $\text{Al} = 1.42 \text{ mol/l}$ )  $82.7 \text{ l}$ を30分で滴下した。次いで1.5時間かけて $115^\circ\text{C}$ まで昇温し、その温度で4時間反応させた。その後 $60^\circ\text{C}$ まで降温し、上澄み液をデカンテーション法によって除去した。得られた固体触媒成分をトルエンで3回洗浄した後、トルエンで再懸濁化して固体触媒成分(a)を得た(全容積 $150 \text{ l}$ )。

##### 〔担持触媒の調製〕

十分に窒素置換した $100 \text{ ml}$ の二つ口フラスコ中に、トルエン $20 \text{ ml}$ に懸濁させた上記で調整した固体触媒成分(a)をアルミニウム換算で $14.36 \text{ mmol}$ 入れ、その懸濁液を攪拌しながら、室温下( $23^\circ\text{C}$ )、上記合成例3で合成したジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドの $2 \text{ mmol/l}$ トルエン溶液を $29.0 \text{ ml}$  ( $0.0580 \text{ mmol}$ )加えた後、60分攪拌した。攪拌を停止後、上澄み液をデカンテーションで取り除き、 $n$ -ヘプタン $50 \text{ ml}$ を用いて洗浄を4回行い、得られた担持触媒を $100 \text{ ml}$ の $n$ -ヘプタンにリスラリーし触媒懸濁液として、固体触媒成分(b)を得た。

##### 〔エチレン／ヘキセン共重合〕

十分に窒素置換した $1000 \text{ ml}$ のオートクレーブに $n$ -ヘプタン $500 \text{ ml}$ を入れ、 $1 \text{ mol/l}$ トリイソブチルアルミニウム $0.25 \text{ ml}$  ( $0.25 \text{ mmol}$ )



1)、1-ヘキセン 3.0 ml、上記で得た固体触媒成分 (b) 1.97 ml (Zr 原子 1.082  $\mu\text{mol}$  相当) を投入し、エチレンガスで 8.0 kg/cm<sup>2</sup>G に加圧し、80℃ で重合を開始した。重合中は 8.0 kg/cm<sup>2</sup>G に保つようにエチレンガスを添加し、30 分間重合した。重合後、脱圧し、メタノールを加えて触媒を失活させた後、ポリマーを濾過、洗浄し、真空下 80℃ で 12 時間乾燥した。得られたポリマーは 104.9 g であった。重合活性は 193.9 kg-Polymer/mmol-Zr·hr であった。

このポリマーについて、MFR<sub>21.6</sub>、密度、Mw/Mn を測定した。

その結果、MFR<sub>21.6</sub> 0.01 (g/10 分) 以下、密度 0.918 g/cm<sup>3</sup>、Mw=668,700、Mw/Mn=2.45 であった。

#### 【0076】

〔実施例 7〕-エチレン/ヘキセン共重合-

〔担持触媒の調製〕

遷移金属錯体としてジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドの代わりに上記合成例 2 で合成したジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドを用いた以外は実施例 6 と同様の方法で調整を行い、固体触媒成分 (c) を得た。

〔エチレン/ヘキセン共重合〕

固体触媒成分 (b) の代わりに上記で得た固体触媒成分 (c) を Zr 原子 0.46  $\mu\text{mol}$  相当用い、重合時間を 60 分間に変えた以外は、実施例 6 と同様な操作を行った。得られたポリマーは 96.7 g であった。重合活性は 210.2 kg-Polymer/mmol-Zr·hr であった。

このポリマーについて、MFR<sub>10</sub>、密度、Mw/Mn を測定した。

その結果、MFR<sub>10</sub> 0.01 (g/10 分) 以下、密度 0.920 g/cm<sup>3</sup>、Mw=201,500、Mw/Mn=1.86 であった。

#### 【0077】

〔実施例 8〕-エチレン/ヘキセン共重合-

〔担持触媒の調製〕

遷移金属錯体としてジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドの代わりに上記合成例5で合成したジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドを用いた以外は実施例6と同様の方法で調整を行い、固体触媒成分(d)を得た。

[エチレン/ヘキセン共重合]

固体触媒成分(b)の代わりに上記で得た固体触媒成分(d)をZr原子0.186  $\mu\text{mol}$ 相当用い、重合時間を60分間に変えた以外は、実施例6と同様の操作を行った。得られたポリマーは48.2gであった。重合活性は259.1  $\text{kg-Polymer}/\text{mmol-Zr}\cdot\text{hr}$ であった。

このポリマーについて、 $\text{MFR}_{21.6}$ 、密度、 $\text{Mw}/\text{Mn}$ を測定した。

その結果、 $\text{MFR}_{21.6}^{0.01}$  (g/10分)以下、密度0.919  $\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $\text{Mw}=965,614$ 、 $\text{Mw}/\text{Mn}=2.97$ であった。

【0078】

[比較例5] -エチレン/ヘキセン共重合-

[担持触媒の調製]

遷移金属錯体としてジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドの代わりにジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリドを用いた以外は実施例6と同様の方法で調整を行い、固体触媒成分(e)を得た。

[エチレン/ヘキセン共重合]

固体触媒成分(b)の代わりに上記で得た固体触媒成分(e)をZr原子1.02  $\mu\text{mol}$ 相当用い、重合時間を60分間に変えた以外は、実施例6と同様の操作を行った。得られたポリマーは39.2gであった。重合活性は38.4  $\text{kg-Polymer}/\text{mmol-Zr}\cdot\text{hr}$ であった。

このポリマーについて、 $\text{MFR}_{21.6}$ 、密度、 $\text{Mw}/\text{Mn}$ を測定した。

その結果、 $\text{MFR}_{21.6}^{0.01}$  (g/10分)、密度0.922  $\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $\text{Mw}=387,200$ 、 $\text{Mw}/\text{Mn}=1.97$ であった。

【0079】

## 〔比較例 6〕－エチレン／ヘキセン共重合－

## 〔担持触媒の調製〕

遷移金属錯体としてジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドの代わりにジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリドを用いた以外は実施例 6 と同様の方法で調整を行い、固体触媒成分 (f) を得た。

## 〔エチレン／ヘキセン共重合〕

固体触媒成分 (b) の代わりに上記で得た固体触媒成分 (f) を Zr 原子  $1.052 \mu\text{mol}$  相当用い、重合時間を 60 分間に変えた以外は、実施例 6 と同様な操作を行った。得られたポリマーは 25.4 g であった。重合活性は  $24.1 \text{ kg-Polymer} / \text{mmol-Zr} \cdot \text{hr}$  であった。

このポリマーについて、 $\text{MFR}_{10}$ 、密度、 $\text{Mw} / \text{Mn}$  を測定した。

その結果、 $\text{MFR}_{10} 0.01$  (g/10 分) 以下、密度  $0.925 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、 $\text{Mw} = 166,540$ 、 $\text{Mw} / \text{Mn} = 2.24$  であった。

【0080】

## 〔実施例 9〕－プロピレンバルク重合－

## 〔担持触媒の調製〕

充分に窒素置換した 50 ml の枝付きフラスコ中に、メチルアルモキサンとシリカの重量比が 0.85 : 1 の割合で担持された固体成分 33 mg を入れた。ここに、上記合成例 2 で合成したジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液  $0.9 \mu\text{mol}$  を加えた後、室温で 30 分攪拌して固体触媒成分を得た。

## 〔プロピレンバルク重合〕

窒素下で  $100^\circ\text{C}$  以上で乾燥した 2000 ml のオートクレーブに、上記の固体触媒成分と  $1 \text{ mol} / 1$  トリイソブチルアルミニウム 1 ml ( $1.0 \text{ mmol}$ ) を混合したスラリーを添加した。続いて、プロピレン 500 g ( $1000 \text{ ml}$ ) と水素  $0.30 \text{ Nl}$  を添加して、 $70^\circ\text{C}$  に昇温して重合を開始した。40 分間重合した後、脱圧してプロピレンを除去した。得られたポリマーは真空下  $80^\circ\text{C}$  で 12 時間乾燥した。ポリマー収量は 209 g で、重合活性は  $356 \text{ kg-PP} /$

$\text{mmol-Zr} \cdot \text{hr}$ で、 $9200 \text{ g-PP/g-触媒} \cdot \text{hr}$ であった。

【0081】

〔実施例10〕—プロピレンバルク重合—

〔担持触媒の調製〕

十分に窒素置換した50mlの枝付きフラスコ中に、メチルアルモキサンとシリカの重量比が0.85:1の割合で担持された固体成分68mgを入れた。ここに、上記合成例4で合成したシクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液 $2.0 \mu\text{mol}$ を加えた後、室温で30分攪拌して固体触媒成分を得た。

〔プロピレンバルク重合〕

窒素下で $100^\circ\text{C}$ 以上で乾燥した2000mlのオートクレーブに、上記の固体触媒成分と $1 \text{ mol/l}$ トリイソブチルアルミニウム1ml( $1.0 \text{ mmol}$ )を混合したスラリーを添加した。続いて、プロピレン500g( $1000 \text{ ml}$ )と水素 $2.0 \text{ Nl}$ を添加して、 $70^\circ\text{C}$ に昇温して重合を開始した。40分間重合した後、脱圧してプロピレンを除去した。得られたポリマーは真空下 $80^\circ\text{C}$ で12時間乾燥した。ポリマー収量は299gで、重合活性は $228 \text{ kg-PP/mol-Zr} \cdot \text{hr}$ で、 $6600 \text{ g-PP/g-触媒} \cdot \text{hr}$ であった。

【0082】

以上の結果のうち、エチレン重合に関する実施例1~4、比較例1~3の結果を表1に、エチレン/ヘキセン共重合に関する実施例6~8、比較例5、6の結果を表2、表3にまとめた。

【0083】

【表 1】

表 1

	触媒量 (mmol)	MAO (mmol)	Al/Zr比 (モル比)	時間 (分)	収量 (g)	重合活性 (kg/mmol-Zr/h)	$[\eta]$ (dl/g)
実施例 1	0.0020	1.3	650	3.5	4.95	42.4	3.92
実施例 2	0.0020	1.3	650	3	4.15	41.5	10.5
実施例 3	0.0020	1.3	650	2	2.00	30.0	2.23
実施例 4	0.0008	0.52	650	2	2.32	87.0	11.5
比較例 1	0.0008	0.52	650	6	1.64	20.5	3.08
比較例 2	0.0008	0.52	650	3	1.17	29.3	5.96
比較例 3	0.0020	1.3	650	5	0.80	4.8	3.82

【0084】

【表 2】

表 2

	担持触媒			TIBA	収量	重合時間
	種類	固体触媒成分	Zr濃度 ( $\mu$ mol)	Al濃度 (mmol)		
実施例6	触媒A	成分(b)	1.082	0.25	104.9	30
実施例7	触媒B	成分(c)	0.46	0.25	96.7	60
実施例8	触媒C	成分(d)	0.186	0.25	48.2	60
比較例5	触媒D	成分(e)	1.02	0.25	39.2	60
比較例6	触媒E	成分(f)	1.052	0.25	25.4	60

触媒A: ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド  
 触媒B: ジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド  
 触媒C: ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド  
 触媒D: ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド  
 触媒E: ジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド

【0085】

【表 3】

表 3

	重合活性	MFR <sub>10</sub>	MFR <sub>21.6</sub>	密度	Mw	Mw/Mn
	(kg/mmol-Zr·hr)	(g/10分)	(g/10分)	(g/cm <sup>3</sup> )		
実施例6	193.9	—	0.01 ↓	0.918	668,700	2.45
実施例7	210.2	0.01 ↓	—	0.920	201,500	1.88
実施例8	259.1	—	0.01 ↓	0.918	965,614	2.97
比較例5	38.4	—	0.01	0.922	387,200	1.97
比較例6	24.1	0.01 ↓	—	0.925	166,540	2.24

【0086】

【発明の効果】

本発明の架橋メタロセン化合物を含む触媒存在下でオレフィン単独重合または共重合させることによって、高い重合活性でオレフィン単独重合体または共重合体を与える。

【書類名】 要約書

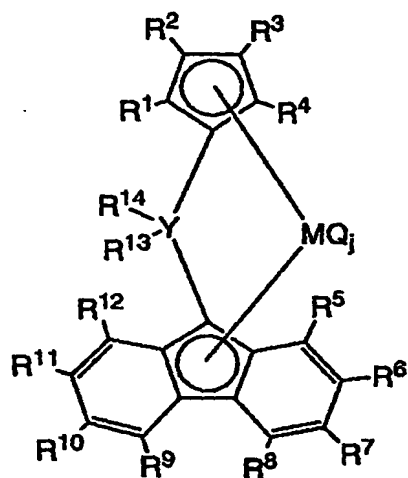
【要約】

【課題】

公知のメタロセン化合物と同等またはそれ以上の重合活性を発現するオレフィン重合用メタロセン化合物を提供すること、およびメタロセン化合物を含む触媒の存在下でオレフィンを重合する方法を提供すること。

【解決手段】例えば、下記一般式[1]で表わされる架橋メタロセン化合物。

【化1】



.....[1]

(上記一般式[1]において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ は水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ から選ばれる任意の三つ以上の基は同時に水素原子ではなく、 $R^5$ から $R^{12}$ までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよく、Yは炭素原子であり、MはTi、ZrまたはHfであり、Qはハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選んでもよく、jは1～4の整数である。)

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005887]

1. 変更年月日  
[変更理由]  
住 所  
氏 名

1997年10月 1日  
名称変更  
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号  
三井化学株式会社